

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 347 695 B1**
US 4,912,006

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.04.94**

(51) Int. Cl.⁵: **G03G 9/08**

(21) Anmeldenummer: **89110563.7**

(22) Anmeldetag: **10.06.89**

(54) **Elektrostatistischer Toner.**

(30) Priorität: **23.06.88 DE 3821199**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.89 Patentblatt 89/52

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.04.94 Patentblatt 94/15

(64) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(56) Entgegenhaltungen:

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11,
Nr. 112 (P-565)[2559], 9. April 1987; & JP-A-61
259 265**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr.
127 (P-360)[1850], 31. Mai 1985; & JP-A-60 10
259**

(73) Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

(72) Erfinder: **Breltschaft, Walter, Dr.
Eichelbergstrasse 1
D-6800 Mannheim 1(DE)**

Erfinder: **Czech, Erwin, Dr.
Pommernstrasse 11
D-6843 Biblis(DE)**

Erfinder: **Mayer, Udo, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 27
D-6710 Frankenthal(DE)**

Erfinder: **Seybold, Günther, Dr.
Friedrich-Ebert-Strasse 14
D-6708 Neuhausen(DE)**

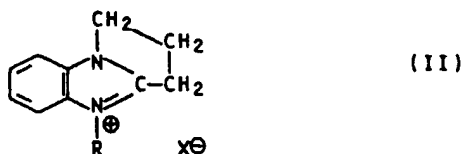
Erfinder: **Bruder, Horst, Dr.
Dubliner Strasse 25
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

Erfinder: **Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr.
Weinheimer Strasse 44
D-6940 Weinheim(DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Aus der DE-A 27 33 468 sind Benzimidazolverbindungen der Formel



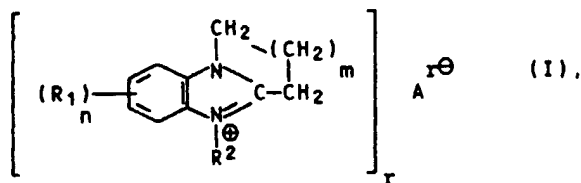
bekannt, worin R C₁- bis C₁₂-Alkyl oder Benzyl ist.

Die Verbindungen (II) dienen als Komponenten zur Herstellung von kationischen Farbstoffen.

15 Elektrostatistische Toner enthalten neben einem geeigneten Polymeren, farbgebenden Komponenten und weiteren Zusätzen in der Regel Verbindungen, welche die Ladung der Teilchen stabilisieren wie Benzimidazol-derivate, die vom JP-A-61259265 bekannt sind.

Aufgabe der Erfindung war, weitere Toner bereitzustellen, die für elektrostatistische Kopierverfahren hervorragend geeignet sind.

20 Die Erfindung betrifft einen elektrostatistischen Toner, bestehend aus einem polymeren Bindemittel mit einem Erweichungspunkt im Bereich von 40° bis 200°C, 0,01 bis 2 Gew.% - bezogen auf den Toner - eines Ladungsstabilisators auf der Basis eines Benzimidazol-derivates und einer farbgebenden Komponente dadurch gekennzeichnet, daß der Toner als Ladungsstabilisator mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält:



35 in der

- R¹ Chlor oder Methyl,
 R² C₄-C₂₂-Alkyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl,
 A^Θ ein Äquivalent eines Anions,
 n 0,1 oder 2,
 40 m 1 oder 2 und
 r 1 oder 2 bedeuten.

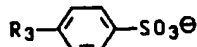
Einige Toner gemäß der Erfindung zeichnen sich durch eine um etwa 50% höhere Aufladung in positiver Richtung aus, als Toner des Standes der Technik.

45 In der Formel (I) steht R² neben Benzyl- und Phenylethyl für C₄- bis C₂₂-Alkyl. Im einzelnen sind für R² z.B. zu nennen: n- und i-Butyl, n- und i-Pentyl, Hexyl, Heptyl, n- und i-Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Stearyl, Eicosyl, Docosyl, wobei die Alkylgruppen linear oder verzweigt sind.

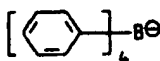
In Verbindungen der Formel (Ia) gemäß Anspruch 6 steht für R₄ C₁₄-C₂₂-Alkyl. Vorzugsweise steht R² für Benzyl oder für C₁₀- bis C₂₂-Alkyl insbesondere für C₁₂-C₂₂-Alkyl.

50 Besonders bevorzugt sind Toner mit Verbindungen (I), in denen R¹ Methyl und n 0 oder 1 sind und R² für C₁₀-C₂₂ insbesondere für C₁₂-C₂₂-Alkyl stehen.

Als Anionen A^Θ kommen die üblichen in Betracht, z.B. F^Θ, Cl^Θ, Br^Θ, J^Θ, PF₆^Θ, BF₄^Θ, Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat,



worin R³ H oder Methyl ist, und



D. h. r ist in diesen Fällen 1.

Besonders bevorzugt für A^o sind F^o, Cl^o, Br^o, PF₆^o, BF₄^o und J^o und damit r = 1.

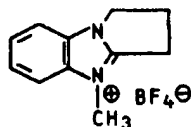
Die Herstellung der Toner ist bekannt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung zusätzlich erläutern. Die Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

I. Herstellung der Verbindungen (I).

Beispiel 1

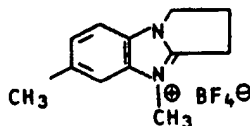
15,8 Teile Pyrrolidino-[1,2-a]-benzimidazol und 13,2 Teile Dimethylsulfat wurden in 100 Teilen Ethanol 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 40 °C/12 Torr wurde der Rückstand in 200 Teilen Wasser von 20 °C gelöst und mit 12,1 Teilen Natriumtetrafluoroborat versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde nach Abkühlen auf 5 °C abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute: 7 Teile (= 27% d.Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



Schmelzpunkt 165-170 °C.

Beispiel 2

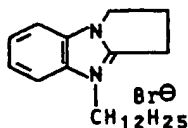
Setzt man anstelle von Pyrrolidino-[1,2-a]-benzimidazol 17,2 Teile 6-Methyl-pyrrolidino-[1,2-a]-benzimidazol ein und verfährt ansonsten wie in Beispiel 1 beschrieben, so erhält man 14 Teile (= 52% d.Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



Schmelzpunkt 115 °C.

Beispiel 3

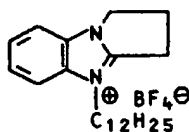
15,8 Teile Pyrrolidino-[1,2-a]-benzimidazol und 37,3 Teile 1-Didecylbromid wurden 4 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde das Reaktionsprodukt 30 Minuten mit 150 Teilen Ethylacetat verrührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert und mit Ethylacetat gewaschen. Man erhielt 37 Teile (= 91% d.Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



vom Schmelzpunkt 65-68 °C.

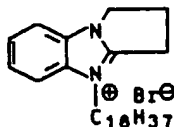
10 Beispiel 4

16,3 Teile des nach Beispiel 3 erhaltenen Produkts wurden in 300 Teilen Wasser von 40 °C gelöst und mit 4,8 Teilen Natriumtetrafluoroborat versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde nach dem Abkühlen auf 5 °C durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 12 Teile (= 73 d.Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



25 Beispiel 5

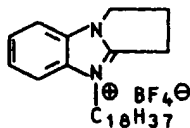
Es wurde wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wurden anstelle von 1-Dodecylbromid 50 Teile 1-Octadecylbromid verwendet. Ausbeute: 43 Teile (\approx 88% d.Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



vom Schmelzpunkt 77 °C.

40 Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde anstelle des Produktes aus Beispiel 3 19,6 Teile des Produktes aus Beispiel 5 verwendet. Ausbeute: 19 Teile (\approx 95% d.Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



vom Schmelzpunkt 115-120 °C.

55 II. Herstellung und Prüfung der Toner

II.1 An dem Toner wurden nach folgendem Verfahren die elektrostatische Aufladung bestimmt:
Zur Herstellung eines Developers werden 99% eines Eisenpulvers mit Teilchengrößen zwischen 75 und

175 μm , einer mittleren Teilchengröße von 120 μ und sphärischer Partikelform mit 1% des Toners genau eingewogen und 10 Minuten auf einem Rollenbock aktiviert. Danach wird die elektrostatische Aufladung des Developers bestimmt. Etwa 5 g des aktivierten Developers werden in einem handelsüblichen q/m-Meter (Firma Epping GmbH, Neufahrn) in eine hard-blow-off-Zelle, die mit einem Elektrometer elektrisch verbunden ist, eingefüllt. Die Maschenweiten der in der Meßzelle eingesetzten Siebe beträgt 50 μm . Damit ist gewährleistet, daß der Toner möglichst vollständig ausgeblasen wird, der Carrier aber in der Meßzelle verbleibt. Durch einen kräftigen Luftstrom (ca. 4 000 $\text{cm}^3/\text{min.}$) und gleichzeitigem Absaugen wird der Toner nahezu vollständig von den Carrierteilchen entfernt, wobei letztere in der Meßzelle verbleiben. Die Aufladung des Carriers wird am Elektrometer registriert. Sie entspricht dem Betrag der Aufladung der Tonerteilchen, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Zur Berechnung des q/m-Wertes wird deshalb der Betrag von q mit den umgekehrten Vorzeichen verwendet. Durch Zurückwägen der Meßzelle wird die Masse an dem ausgeblasenen Toner bestimmt und daraus die elektrostatische Aufladung q/m berechnet.

Die an den Tonern bestimmte Aufladung ist am Ende der Tonerbeispiele (Toner) in einer Tabelle zusammengefaßt.

Toner 1

In einem Mixer werden 94,0 Teile eines Copolymers aus 70% Styrol und 30% n-Butylmethacrylat, 5 Teile Ruß und 1 Teil Stearyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]bromid aus Beispiel 5 intensiv gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und vorgemahlen. Durch eine Mahlung in einer Fließbettgegenstrahlmühle mit Sichterrad und anschließende Sichtung werden Tonerteilchen zwischen 5-25 μm mit einer mittleren Partikelgröße von 15 μm erzeugt. Es wird ein Developer hergestellt, indem 99 Teile des unter II.1 beschriebenen Eisenpulvers mit 1 Teil des Toners eingewogen und 10 Minuten auf einem Rollenbock aktiviert werden.

Danach wird an einem q/m-Meter die elektrostatische Aufladbarkeit q/m bestimmt (Tabelle 1).

Toner 2

In analoger Weise wie bei Toner 1 beschrieben, wird ein Toner erzeugt, indem 94,0% des Copolymers aus Styrol und n-Butylmethacrylat, 5% Ruß und 1% Stearyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]-tetrafluorborat aus Beispiel 6 gemischt, geknetet, vorgemahlen, strahlgemahlen und gesichtet werden. Es wird ein Developer hergestellt, indem 99 Teile des unter II.1 beschriebenen Eisenpulvers mit 1 Teil des Toners eingewogen und 10 Minuten auf einem Rollenbock aktiviert werden.

Danach wird an einem q/m-Meter die elektrostatische Aufladbarkeit q/m bestimmt (Tabelle 1).

Toner 3

In analoger Weise wie bei Toner 1 beschrieben, wird ein Toner erzeugt, indem 94,0% des Copolymers aus Styrol und n-Butylmethacrylat, 5% Ruß und 1% Stearyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]chlorid gemischt, geknetet, vorgemahlen, strahlgemahlen und gesichtet werden. Es wird ein Developer hergestellt, indem 99 Teile unter II.1 beschriebenen Eisenpulvers mit 1 Teil des Toners eingewogen und 10 Minuten auf einem Rollenbock aktiviert werden.

Danach wird an einem q/m-Meter die elektrostatische Aufladbarkeit q/m bestimmt (Tabelle 1).

Toner 4

In analoger Weise wie unter Toner 1 beschrieben, wird ein Toner erzeugt, indem 94,0% des Copolymers aus Styrol und n-Butylmethacrylat, 5% Ruß und 1% Stearyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]jodid gemischt, geknetet, vorgemahlen, strahlgemahlen und gesichtet werden. Es wird ein Developer hergestellt, indem 99 Teile des unter II.1 beschriebenen Eisenpulvers mit 1 Teil des Toners eingewogen und 10 Minuten auf einem Rollenbock aktiviert werden.

Danach wird an einem q/m-Meter die elektrostatische Aufladbarkeit q/m bestimmt (Tabelle 1).

Toner 5

Es wird ein Toner wie unter Toner 1 beschrieben aus 94 Teilen Copolymer aus Styrol und n-Butylmethacrylat, 5 Teilen Ruß und 1 Teil Tetradecylpyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]bromid präpariert. 1

Teil des auf diese Weise erzeugten Toners wird mit 99 Teilen des unter II.1 beschriebenen Eisenpulvers eingewogen, 10 Minuten auf einem Rollenbock aktiviert und an einem q/m-Meter die elektrostatische Aufladbarkeit bestimmt (siehe Tabelle 1).

5 Toner 6

Es wird ein Toner wie unter Toner 1 beschrieben aus 94 Teilen Copolymer aus Styrol und n-Butylmethacrylat, 5 Teilen Ruß und 1 Teil Tetradecylpyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]tetrafluoroborat präpariert. Aus 1 Teil des auf diese Weise erzeugten Toners und 99 Teilen des unter II.1 beschriebenen
10 Eisenpulvers wird ein Developer erzeugt und die elektrostatische Aufladung bestimmt (Tabelle 1).

Toner 7

Ein Toner, der wie unter Toner 1 beschrieben präpariert wurde, enthält 94 Teile des in Beispiel 1
15 beschriebenen Bindemittels, 5 Teile Ruß und 1 Teil Dodecyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]-tetrafluoroborat. Es wird ein Developer wie unter II.1 beschrieben aus 1 Teil des des hier beschriebenen Toners und 99 Teilen Eisenpulver erzeugt, wie unter Toner 1 aktiviert und an einem q/m-Meter die elektrostatische Aufladbarkeit q/m bestimmt (Tabelle 1).

20 Toner 8

Es wird ein Toner präpariert, wobei als Ladungsstabilisator 1 Teil Decyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]tetrafluoroborat eingesetzt wird. Der nach II.1 hergestellte Developer zeigte eine elektrostatische Aufladbarkeit von +15 $\mu\text{C/q}$ (Tabelle 1).

25

Toner 9

Es wird ein Toner wie unter Toner 1 beschrieben präpariert, wobei als Ladungsstabilisator 1 Teil n-Hexyl-pyrrolidino[1,2-a-benzimidazolium]tetrafluoroborat eingesetzt wird. Der nach II.1 hergestellte Developer zeigte eine elektrostatische Aufladbarkeit von +11 $\mu\text{C/g}$ (Tabelle 1).

30

Toner 10 (Vergleich)

Aus einem Toner wie unter Toner 1 beschrieben, der als Charge controlling Agent (CCA) 1 Teil n-Propyl-pyrrolidino-[1,2-a-benzimidazolium]tetrafluoroborat enthält, wurde ein Developer hergestellt. Der q/m-Wert beträgt +3 $\mu\text{C/g}$ (Tabelle 1).

35

Toner 11 (Vergleich)

Aus einem Toner wie unter Toner 1 beschrieben, der als CCA 1 Teil Äthylpyrrolidino[1,2-a-benzimidazolium]tetrafluoroborat enthält, wird ein Developer hergestellt. Die elektrostatische Aufladbarkeit beträgt +3,1 $\mu\text{C/g}$ (Tabelle 1).

40

Toner 12 (Vergleich)

45

Aus einem Toner wie unter Toner 1 beschrieben, der als CAA 1 Teil Methylpyrrolidino[1,2-a-benzimidazolium]tetrafluoroborat enthält, wird ein Developer hergestellt. Die elektrostatische Aufladbarkeit beträgt +2,7 $\mu\text{C/g}$ (Tabelle 1).

50 Toner 13 (Vergleich)

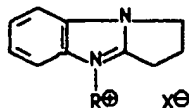
Es wird ein Toner aus 95 Teilen Styrolacrylat und 5 Teilen Ruß präpariert. Der nach II.1 hergestellte Developer zeigt eine elektrostatische Aufladbarkeit von +3,1 $\mu\text{C/g}$ (Tabelle 1).

55 Toner 14 (Vergleich)

Das bei Toner 1 beschriebene Styrolacrylat wird gemahlen und eine Fraktion zwischen 5 und 25 μm herausgesichtet. 1% Bindemittel wird danach mit 99 Teilen Eisenpulver gemischt und aktiviert. An einem

q/m-Meter wird die elektrostatische Aufladbarkeit gemessen (Tabelle 1).

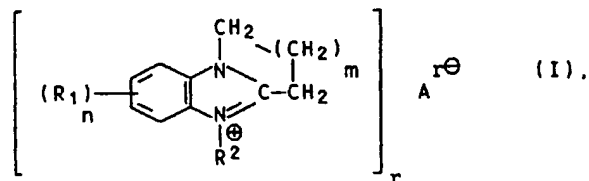
Tab lle 1



Toner	R	X [⊖]	farbgebende Komponente	q/m
			Ru8	
1	C ₁₈ H ₃₇	Br [⊖]	Mogul L	+ 21,4 μC/g
2	C ₁₈ H ₃₇	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 32,8 μC/g
3	C ₁₈ H ₃₇	Cl [⊖]	Mogul L	+ 28 μC/g
4	C ₁₈ H ₃₇	J [⊖]	Mogul L	+ 15 μC/g
5	C ₁₄ H ₂₅	Br [⊖]	Mogul L	+ 19,8 μC/g
6	C ₁₄ H ₂₉	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 25,8 μC/g
7	C ₁₂ H ₂₅	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 18 μC/g
8	C ₁₀ H ₂₁	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 15 μC/g
9	C ₈ H ₁₃	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 11 μC/g
10	C ₃ H ₁₀	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 3,0 μC/g Vergleich
11	C ₂ H ₅	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 3,1 μC/g Vergleich
12	CH ₃	BF ₄ [⊖]	Mogul L	+ 2,7 μC/g Vergleich
13	-	-	Mogul L	+ 3,1 μC/g Vergleich
14	-	-	-	- 1,4 μC/g Vergleich

Patentansprüche

1. Elektrostatischer Toner, bestehend aus einem polymeren Bindemittel mit einem Erweichungspunkt im Bereich von 40° bis 200°C, 0,01 bis 2 Gew.% - bezogen auf den Toner - eines Ladungsstabilisators auf der Basis eines Benzimidazolderivates und einer farbgebenden Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß der Toner als Ladungsstabilisator mindestens eine Verbindung der Formel (I) enthält:



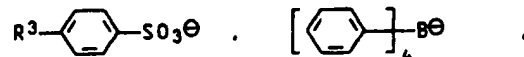
- in der
 R¹ Chlor oder Methyl,
 R² C₄-C₂₂-Alkyl, Benzyl oder 2-Phenylethyl,
 A[⊖] ein Äquivalent eines Anions,

n 0,1 oder 2,
m 1 oder 2 und
r 1 oder 2 bedeuten.

5 2. Toner gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R² für C₁₀-C₂₂-Alkyl oder Benzyl steht.

3. Toner gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R² für C₁₂-C₂₂-Alkyl steht.

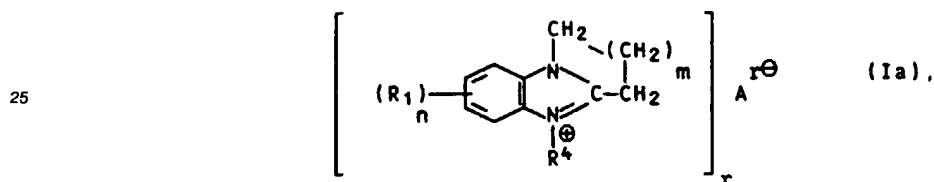
4. Toner gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß A^o für F^o, Cl^o, Br^o, J^o,
10



15 PF₆^o, BF₄^o, Acetat, Formiat, Oxalat oder Propionat und r für 1 stehen.

5. Toner gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß A^o für F^o, Cl^o, Br^o, PF₆^o, BF₄^o oder
J^o und r für 1 stehen.

20 6. Verbindungen der Formel



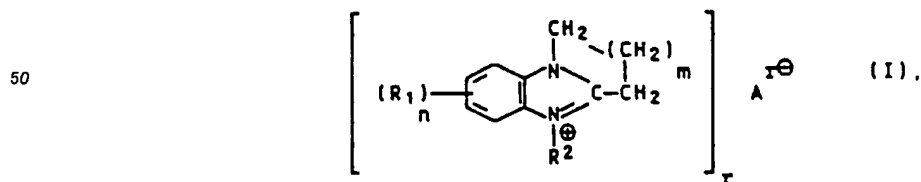
30

in der

R¹ für Chlor oder Methyl,
R⁴ für C₁₄-C₂₂-Alkyl,
35 A^o für ein Äquivalent eines Anions,
n für 0, 1 oder 2,
m für 1 oder 2 und
r für 1 oder 2 stehen.

40 Claims

1. An electrostatic toner comprising a polymeric binder having a softening point within the range from 40 °
to 200 °C, from 0.01 to 2 % by weight, based on the toner, of a charge stabilizer based on a
45 benzimidazole derivative and a coloring component, wherein the charge stabilizer comprises one or
more compounds of the formula (I):



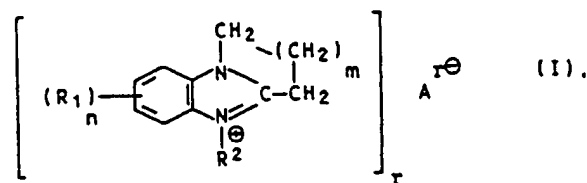
55

where

R¹ is chlorine or methyl,

R^2 is C_4 - C_{22} -alkyl, benzyl or 2-phenylethyl,
 A^\ominus is one equivalent of an anion,
 n is 0, 1 or 2,
 m is 1 or 2 and
 r is 1 or 2.

2. A toner as claimed in claim 1, wherein R^2 is C_{10} - C_{22} -alkyl or benzyl.
3. A toner as claimed in claim 1, wherein R^2 is C_{12} - C_{22} -alkyl.
4. A toner as claimed in claim 1, 2 or 3, wherein A^\ominus is F^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus , PF_6^\ominus , BF_4^\ominus , acetate, formate, oxalate or propionate and r is 1.
5. A toner as claimed in claim 1, 2 or 3, wherein A^\ominus is F^\ominus , Cl^\ominus , Br^\ominus , PF_6^\ominus , BF_4^\ominus or I^\ominus and r is 1.
6. A compound of the formula

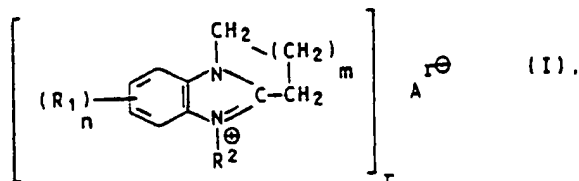


wherein

R^1 is chlorine or methyl,
 R^2 is C_4 - C_{22} -alkyl,
 A^\ominus is one equivalent of an anion,
 n is 0, 1 or 2,
 m is 1 or 2 and
 r is 1 or 2.

Revendications

1. Révélateur électrostatique, consistant en un liant polymère ayant un point de ramollissement dans le domaine de 40 à 200 °C, et contenant 0,01 à 2% en poids - par rapport au révélateur - d'un agent de stabilisation de charge à base d'un dérivé de benzimidazole et d'un composant donnant une couleur, caractérisé en ce que le révélateur contient, en tant qu'agent de stabilisation de charge, au moins un composé de formule (I) :



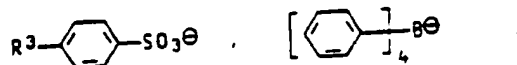
dans laquelle

R^1 est un atome de chlore ou un groupe méthyle,
 R^2 est un groupe alkyle en C_4 - C_{22} , benzyle ou 2-phényléthyle,
 A^\ominus est un équivalent d'un anion,
 n est 0, 1 ou 2,
 m est 1 ou 2 et
 r est 1 ou 2.

2. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que R² est mis pour un groupe alkyle en C₁₀-C₂₂ ou benzyle.

3. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que R² est mis pour un groupe alkyle en C₁₂-C₂₂.

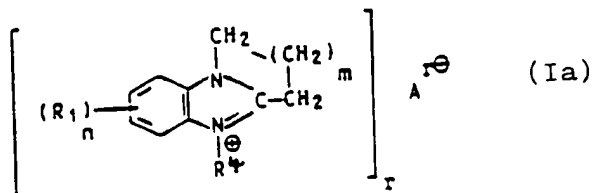
4. Révélateur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que A^o est mis pour F^o, Cl^o, Br^o, I^o,



PF₆^o, BF₄^o, l'un des ions acétate, formiate, oxalate ou propionate, et r est mis pour 1.

5. Révélateur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que A^o est mis pour F^o, Cl^o, Br^o, PF₆^o, BF₄^o ou I^o et r est mis pour 1.

6. Composés de formule



dans laquelle

R¹ est mis pour un atome de chlore ou un groupe méthyle,

R⁴ pour un groupe alkyle en C₁₄-C₂₂,

A^o pour un équivalent d'un ion,

n pour 0, 1 ou 2,

m pour 1 ou 2, et

r pour 1 ou 2.